

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 décembre 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/93803 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61K**
(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01742

(22) Date de dépôt international : 6 juin 2001 (06.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/07288 7 juin 2000 (07.06.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **CHEVAL-
LIER, Yvonick** [FR/FR]; 36, rue des Trois Amants,
F-69270 FONTAINES SAINT MARTIN (FR). **DRO-
MARD, Adrien** [FR/FR]; 24, rue Vendôme, F-69006
LYON (FR). **LAHARY, Pierre-Yves** [FR/FR]; 26, rue
Malesherbes, F-69006 LYON (FR). **MARCANDELLI,
Céline** [FR/FR]; 201, Quai de Valmy, F-75010 PARIS
(FR).

(74) Mandataire : **FABRE, Madeleine-France**; Rhodia Ser-
vices, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la
Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasi-
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF A HIGH STRUCTURE AND DISPERSIBLE PRECIPITATED SILICA AS THICKENING OR TEXTURING
AGENT IN TOOTHPASTE COMPOSITIONS

(54) Titre : UTILISATION D'UNE SILICE DE PRECIPITATION DE HAUTE STRUCTURE ET DISPERSIBLE COMME
AGENT EPAISSISSANT OU TEXTURANT DANS LES COMPOSITIONS DENTIFRICES

(57) Abstract: The invention concerns the use, as thickening or texturing agent in toothpaste compositions, of a highly dispersible
precipitated silica having a pH of 3.5 to 9, a DOP oil absorption higher than 200 ml/g, a CTAB specific surface area from 70 to 250
m², a median diameter of at least 20 µm determined by ultrasound-free laser diffraction, a residual anion rate, expressed in sodium
sulphate, less than 5 wt. %.

(57) Abrégé : Utilisation, en tant qu'agent épaississant ou texturant dans les compositions dentifrices, d'une silice de précipitation
hautement dispersible présentant un pH de 3,5 à 9; une prise d'huile DOP supérieure à 200 ml/g; une surface spécifique CTAB de 70
à 250 m²/g; un diamètre médian d'au moins 20 µm déterminé par diffraction laser sans ultra-sons; un taux d'anion résiduel, exprimé
en sulfate de sodium, inférieur à 5% en poids.



WO 01/93803 A2

**UTILISATION D'UNE SILICE DE PRECIPITATION DE HAUTE STRUCTURE ET
DISPERSIBLE COMME AGENT EPAISSISSANT OU TEXTURANT DANS LES
COMPOSITIONS DENTIFRICES**

5 La présente invention a pour objet l'utilisation, dans les compositions dentifrices, d'une silice de précipitation de haute structure, hautement dispersible et de préférence dense, comme agent épaississant ou texturant ; elle a également pour objet un
procédé pour épaissir les compositions dentifrices ou apporter de la texture aux
compositions dentifrices, par incorporation auxdites compositions d'une silice de
10 précipitation de haute structure, hautement dispersible et de préférence dense, ainsi que les compositions dentifrices ainsi obtenues.

Il est connu d'utiliser des silices, notamment des silices de précipitation de haute structure (prise d'huile DOP d'au moins 200 ml/g), de fine granulométrie (généralement de diamètre médian inférieur à 15 μm) et de faible densité comme
15 agent épaississant dans les compositions dentifrices.

La Demanderesse a trouvé que des silices de précipitation de haute structure de diamètre médian d'au moins 20 μm , hautement dispersibles et de préférence denses, présentent un pouvoir épaississant tout à fait remarquable dans les compositions dentifrices.

20 Un premier objet de l'invention consiste en l'utilisation, en tant qu'agent épaississant ou texturant dans les compositions dentifrices, d'une silice de précipitation présentant

- . un pH de 3,5 à 9 , de préférence de 4 à 9, tout particulièrement de 5 à 8
- . une prise d'huile DOP supérieure à 200ml/g, de préférence supérieure à 230ml/g, tout
25 particulièrement supérieure à 250ml/g
- . une surface spécifique CTAB de 70 à 250 m^2/g , de préférence de 100 à 200 m^2/g
- . un diamètre médian d'au moins 20 μm , de préférence d'au moins 25 μm déterminé par diffraction laser sans ultra-sons
- . un taux d'anion résiduel, exprimé en sulfate de sodium, inférieur à 5% en poids, de
30 préférence inférieur à 3 % en poids.

Le pH de la silice est mesuré selon la norme ISO 787/9 (pH d'une suspension à 5% en poids de silice dans l'eau désionisée).

La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NFT 45-007 (novembre 1987).

35 Les silices selon l'invention présentent de préférence une surface spécifique BET telle que le rapport surface spécifique BET / surface spécifique CTAB est de 0,9 à 1,7 , de préférence de 0,9 à 1,5 , tout particulièrement de 0,9 à 1,4 .

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NFT 45007 (novembre 1987).

La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme ISO 787/5 en mettant en
5 oeuvre du dioctylphtalate.

Les silices selon l'invention présentent de préférence une densité de remplissage à l'état tassée d'au moins 0,17 g/ml, tout préférentiellement d'au moins 0,18 g/ml, et encore plus particulièrement d'au moins 0,19 g/ml, voire même d'au moins 0,20 g/ml ; la densité de remplissage à l'état non-tassée est de préférence d'au
10 moins 0,13 g/ml, tout préférentiellement d'au moins 0,15 g/ml, et encore plus particulièrement d'au moins 0,16 g/ml.

La densité de remplissage à l'état tassée ou non-tassée est déterminée selon la norme ISO 787/11.

Le diamètre médian est déterminé par diffraction laser selon la norme
15 NF X 11-666. Le granulomètre utilisé peut être par exemple du type SYMPATEC ou MALVERN.

On donne ci-après des exemples de ce type de granulomètre avec les critères de mesures utilisés :

Granulomètre SYMPATEC HELOS

20 * dispersion en voie humide : SUCELL

Critères de mesure

- * concentration optique : 20%
- * liquide de mesure : eau déminéralisée dégazée
- * absence d'ultrasons
- 25 * absence de dispersant
- * focale : 100 mm
- * durée de la mesure : 20 secondes

Granulomètre MALVERN MASTERSIZER MICROPLUS

Critères de mesure

- 30 * concentration optique : $12\% \pm 2$
- * liquide de mesure : eau déminéralisée dégazée
- * absence d'ultrasons
- * absence de dispersant
- * durée de la mesure : 10 secondes

35 Pour une bonne réalisation de l'invention, ladite silice présente un facteur de désagglomération aux ultra-sons F_D d'au moins 8, de préférence d'au moins 9,5, avec mesure granulométrique par diffraction laser à l'aide d'un granulomètre SYMPATEC.

Le facteur de désagglomération F_D est déterminé selon le protocole suivant :

l'aptitude à la désagglomération ou à la dispersion des particules de silice est appréciée par une mesure granulométrique (par diffraction laser), effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification ; on mesure ainsi l'aptitude à la désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). La désagglomération sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre SYMPATEC.

On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 %. La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique en introduisant dans la cuve du granulomètre un volume V (exprimé en ml) de la suspension homogénéisée nécessaire pour obtenir une concentration optique de 20%.

Le facteur de désagglomération F_D est alors donné par l'équation :

$$F_D = 10 \times V / \text{concentration optique de la suspension mesurée par le granulomètre}$$

(cette concentration optique est de l'ordre de 20%)

Ce facteur de désagglomération F_D est indicatif du taux de particules de taille inférieure à 0,1 μ m qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce facteur est d'autant plus élevé que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

La valeur du diamètre médian \varnothing_{50} que l'on obtient selon ce test est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

L'aptitude de la silice, selon l'invention, à se disperser dans une formulation dentifrice peut également être déterminée par mesure du diamètre médian d50 de la silice au granulomètre MALVERN MASTERSIZER après désagglomération par ultra-sons selon le test de dispersion suivant :

La puissance des ultra-sons dans le granulomètre MALVERN MASTERSIZER étant réglée sur la graduation maximale de 20, on introduit une quantité de silice de façon à obtenir une concentration optique de $12 \pm 2\%$.

On mesure le diamètre médian d50 et le pourcentage de particules de silice de diamètre supérieur à 51 μ m après avoir maintenu les ultra-sons dans la cuve pendant 60 secondes, la cuve étant homogénéisée par circulation de la suspension au moyen d'une pompe centrifuge. La mesure est enregistrée 10 secondes après l'arrêt des ultra-sons.

Pour une bonne réalisation de l'invention, le diamètre médian est favorablement d'au plus 40 μ m, de préférence d'au plus 35 μ m. Le pourcentage en poids de particules de

silice de diamètre supérieur à 51µm est favorablement d'au plus 30, de préférence d'au plus 25.

Ladite silice de haute structure, hautement dispersible et de préférence dense, peut être obtenue par réaction d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin avec un agent acidifiant pour former une bouillie de silice, puis séparation, acidification éventuelle et séchage du gâteau de silice,

* ladite bouillie étant formée à une température de 60 à 98°C, par réaction d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin et d'un agent acidifiant selon les étapes suivantes (opération de formation de bouillie) :

- (a) une première étape, consistant à mettre en oeuvre un pied de cuve initial comportant de l'eau et tout ou partie du silicate de métal alcalin, selon une concentration, exprimée en silice, inférieure ou égale à 100 g/l, de préférence inférieure ou égale à 80 g/l ;
- (b) une deuxième étape consistant à introduire en continu ou discontinu un agent acidifiant, jusqu'à obtenir un pH du milieu d'au moins 7, de préférence de 7 à 9,2 ;
- (c) le cas échéant, une troisième étape, consistant à introduire simultanément la quantité restante de silicate et un agent acidifiant, en maintenant la température du milieu réactionnel constante et un pH d'au moins 7, de préférence de 7 à 9,2 ;
- (d) et une étape finale d'acidification du milieu réactionnel par addition d'un agent d'acidification jusqu'à obtenir un pH de la bouillie de 3 à 6, de préférence de 4 à 6 ;

* et étant ensuite séparée par filtration/lavage et fluidifiée jusqu'à obtenir un gâteau de silice de perte au feu supérieure à 80%, de préférence d'au moins 82% et un taux d'anion résiduel, exprimé en sulfate de sodium, inférieur à 5% en poids, de préférence inférieur à 3 % en poids, par rapport au poids de produit final.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate pour la réalisation de l'opération de formation de bouillie se fait d'une manière bien connue en soi.

On peut rappeler que l'on utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

L'agent acidifiant peut être mis en oeuvre sous forme dilué ou concentré.

En particulier, lorsqu'il s'agit d'acide sulfurique, il peut être mis en oeuvre sous forme d'une solution aqueuse contenant de 40 à 400 g/l, de préférence de 60 à 150g/l d'acide.

On peut utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates en solution aqueuse, tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin, notamment un silicate de sodium ou de potassium.

La solution de silicate peut présenter une concentration exprimée en silice comprise entre 20 et 350 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l, en particulier entre 100 et 260 g/l.

5 Dans le cas où l'on utilise un silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, par exemple entre 3,0 et 3,7.

De manière plus particulière, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, un silicate de sodium.

La première étape de l'opération de formation de bouillie (étape (a)) consiste à mettre en oeuvre un pied de cuve qui comprend de l'eau et du silicate.

10 D'une manière préférentielle, la quantité de silicate (exprimée en SiO_2) présente dans le pied de cuve initial ne représente qu'une partie de la quantité totale de silicate (exprimée en SiO_2) engagée dans la réaction.

Cette quantité partielle de silicate (exprimée en SiO_2) peut représenter par exemple jusqu'à 95% de la quantité totale de silicate ; cette quantité est de préférence d'au moins 5% de la quantité totale de silicate (exprimée en SiO_2).

La concentration en silicate dans le pied de cuve initial est inférieure ou égale à 100 g de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est inférieure ou égale à 80g/l. Celle-ci est de préférence d'au moins 5g/l.

20 La deuxième étape (étape (b)) consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve.

Cette addition qui entraîne une baisse corrélative du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce qu'on atteigne une valeur du pH de préférence de 7 à 9,2.

La troisième étape (étape (c)) est réalisée si le pied de cuve de départ ne comprend qu'une partie de la quantité totale de silicate engagé dans la réaction.

25 L'addition simultanée d'agent acidifiant et de la quantité restante de silicate est de préférence réalisée de manière telle que la valeur du pH soit constamment égale (à $\pm 0,2$ près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (b).

Cette étape est réalisée à une température constante correspondant de préférence à celle de la fin de l'étape (b).

30 A l'étape (d) d'acidification finale, on ajoute au milieu réactionnel issu de l'étape (c) si une partie seulement de la quantité totale de silice a été mise en oeuvre dans le pied de cuve, ou de l'étape (b) si la quantité totale de silice a été mise en oeuvre dans le pied de cuve, une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, et ce jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6, de préférence entre 4 et 6.

35 Il peut être avantageux d'effectuer une ou plusieurs étapes de mûrissement intermédiaires lors de l'opération de formation de bouillie.

Ainsi les étapes (b) et/ou (c) et/ou (d) peuvent être suivies d'une étape de mûrissement.

Il est notamment avantageux d'effectuer après l'étape d'acidification finale (d), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 30 minutes, notamment de 2 à 15 minutes.

Il peut être également bénéfique d'effectuer, après l'étape (b) de première addition d'acide, un mûrissement du milieu réactionnel.

La température du milieu réactionnel pendant l'opération de formation de bouillie est généralement comprise entre 60 et 98 °C. On peut conserver la même température pendant toute la réaction ou adopter un profil de température non uniforme.

Selon un premier mode de réalisation, l'opération de formation de bouillie est effectuée à une température constante, de préférence comprise entre 75 et 98°C.

Selon un deuxième mode de réalisation (préféré), la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction ; ainsi, on maintient la température au début de l'opération de préférence entre 60 et 80 °C, puis on augmente la température, pour atteindre de préférence une valeur comprise entre 75 et 98 °C, notamment à la fin de l'étape (b) de première addition d'acide, valeur à laquelle la température est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

Une variante de réalisation de l'opération de formation de bouillie, consiste à réaliser au moins une des étapes (a) à (c) ci-dessus en présence d'un agent électrolyte.

Le terme d'électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution dans l'eau, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées.

Parmi les électrolytes on peut citer notamment les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel du métal du silicate de départ et de l'agent acidifiant, à savoir de préférence le sulfate de sodium ; les chlorure, nitrate et hydrogénocarbonate de sodium sont également intéressants.

Celui-ci est mis en œuvre à au moins une des étapes (a) à (c) selon une quantité pouvant être de l'ordre de 0,05 à 0,3 mole/litre lorsqu'il s'agit d'un sel électrolyte de métal alcalin ou de l'ordre de 0,005 à 0,05 mole/litre lorsqu'il s'agit d'un sel électrolyte de métal alcalino-terreux.

D'une manière préférentielle, l'agent électrolyte, est mis en œuvre dans le pied de cuve (étape (a)).

Selon cette variante de réalisation (mise en œuvre d'un agent électrolyte à au moins une des étapes (a) à (c)), la concentration en silicate de métal alcalin, exprimée en silice, dans ledit pied de cuve à l'étape (a) est de préférence supérieure ou égale à 40g/l ; le pH du milieu réactionnel aux étapes (b) et (c) est de préférence de l'ordre de 7 à 8,5, tout particulièrement de 7 à 8.

Différents modes de réalisation de l'opération de formation de bouillie selon l'invention sont décrits dans EP-A-520 862, FR-A-2 710 629, EP-A-670 813, EP-A- 670 814, WO 98/5409.

La bouillie de silice ainsi formée est ensuite séparée par filtration/lavage.

- 5 Cette étape peut être réalisée selon toute méthode convenable, par exemple à l'aide d'un filtre presse, d'un filtre à bande, d'un filtre rotatif sous vide ... D'une manière préférentielle, ladite opération de filtration/lavage est réalisée à l'aide d'un filtre rotatif sous vide.

- 10 Le lavage est réalisé jusqu'à ce que le taux d'anion résiduel, exprimé en sulfate de sodium, présent dans le gâteau de filtration obtenu soit inférieur à 5% en poids, de préférence inférieur à 3% en poids, exprimé par rapport au produit final.

Le gâteau de filtration est alors fluidifié.

- 15 L'étape de fluidification peut être réalisée par action mécanique par passage du gâteau dans un broyeur par exemple de type colloïdal ou à billes, ou par action mécanique dans un déliteur équipé de systèmes raclants, à pâles ...

Cette opération peut aussi être réalisée par addition d'eau ou d'une solution aqueuse d'un acide, acide sulfurique notamment, afin d'obtenir un gâteau de silice présentant une perte au feu supérieure à 80%, de préférence d'au moins 82%.

Si nécessaire, le pH du gâteau peut être descendu à 3 par ajout d'acide à cette étape.

- 20 Il y aura lieu, à cette étape (ainsi qu'à l'étape de filtration/lavage) de tenir compte du taux limite d'anion résiduel à ne pas dépasser. Cette étape de fluidification doit être réalisée en l'absence de sels d'aluminium.

Le gâteau de silice est ensuite séché par un moyen de séchage rapide, tout particulièrement par atomisation.

- 25 Le séchage par atomisation de la silice peut être réalisé d'une manière connue à l'aide de divers types d'atomiseur. L'homme de métier sait adapter le type d'atomiseur en fonction du type d'objets recherché (poudres ou billes).

- 30 Des atomiseurs à turbine ou à buses permettent d'obtenir des poudres de diamètre médian supérieur à 20µm, de préférence supérieur à 25µm, pouvant aller jusqu'à 250µm ou des billes de diamètre médian pouvant aller jusqu'à 600µm.

Les poudres ou les billes obtenues ne sont pas broyées.

- 35 La silice selon l'invention, qu'elle se présente sous forme de poudre, ou de billes (de préférence sous forme de poudre), présente la propriété de se désagglomérer et/ou se disperser en éléments de taille inférieure (à celle de départ), au sein des compositions dentifrices, lors de la préparation desdites compositions, et permet ainsi d'épaissir lesdites compositions ou d'apporter de la texture à celles-ci.

Elle est aisément désagglomérable et dispersable en éléments de diamètre médian inférieur à 50µm, généralement inférieur à 20µm, tout particulièrement inférieur à 15µm, par cisaillement approprié dans la pâte dentifrice en cours de préparation.

- 5 D'une manière préférentielle, ladite silice à l'état désaggloméré et dispersé dans une formulation dentifrice (gel ou opaque) ne présente pas plus de 20%, de préférence pas plus de 15% et tout particulièrement pas plus de 6% en poids, d'éléments de diamètre supérieur à 51µm.

- 10 La mesure granulométrique de la silice à l'état désaggloméré et dispersé dans la composition dentifrice est déterminée par diffraction laser selon la norme NF X 11-666 à l'aide d'un granulomètre laser sans ultrasons (comme déjà décrit ci-dessus). Cette mesure est effectuée sur une dispersion aqueuse contenant 10% en poids de la formulation dentifrice ; avant la mesure, cette dispersion, mise dans des flacons, a été préalablement agitée pendant 15 minutes par disposition desdits flacons dans un agitateur vibrant.

- 15 Les dentifrices obtenus présentent un aspect lisse et ne donnent pas de sensation granuleuse en bouche.

Selon l'invention, ladite silice peut être utilisée comme agent épaississant ou texturant à raison de 0,1 à 20%, de préférence de 0,5 à 15%, tout particulièrement de 1 à 10% du poids de la composition dentifrice.

- 20 Ladite composition dentifrice peut comprendre en outre d'autres ingrédients habituels, en particulier des agents abrasifs minéraux, insolubles dans l'eau, éventuellement des agents épaississants autres, des humectants ...

- 25 Comme agents abrasifs, on peut mentionner en particulier les silices abrasives, le carbonate de calcium, l'alumine hydratée, la bentonite, le silicate d'aluminium, le silicate de zirconium, les métaphosphates et phosphates de sodium, de potassium, de calcium et de magnésium. La quantité totale de poudre(s) abrasive(s) peut constituer de l'ordre de 5 à 50% du poids de la composition dentaire.

- 30 Parmi les agents épaississants autres, on peut mentionner, la gomme xanthane, la gomme guar, les carraghénanes, les dérivés de la cellulose, les alginates, en quantité pouvant aller jusqu'à 5% du poids de ladite composition ...

Parmi les agents humectants on peut citer par exemple le glycérol, le sorbitol, les polyéthylène glycols, les polypropylène glycols, le xylitol, en quantité de l'ordre de 2 à 85%, de préférence de l'ordre de 3 à 55% du poids de composition dentifrice exprimé en sec.

- 35 Ces compositions peuvent en outre comporter des agents tensio-actifs, des agents détergents, des colorants, des antibactériens, des dérivés fluorés, des opacifiants, des arômes, des édulcorants, des agents antitartre, antiplaque, des agents

de blanchiment, du bicarbonate de sodium, des antiseptiques, des enzymes, des extraits naturels (camomille, thym...)...

Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé pour épaissir les compositions dentifrices ou apporter de la texture aux compositions dentifrices, par incorporation auxdites compositions de la silice épaississante de haute structure, dense et hautement désagglomérable et/ou dispersible, dont les caractéristiques ont été développées ci-dessus.

Un dernier objet de l'invention consiste en les compositions dentifrices comprenant la silice épaississante de haute structure, hautement désagglomérable et/ou dispersible et de préférence dense, dont les caractéristiques ont été développées ci-dessus, à l'état désaggloméré et/ou dispersé sous la forme d'éléments de diamètre médian inférieur à 50µm, généralement inférieur à 20µm, tout particulièrement inférieur à 15µm. De préférence, la quantité d'éléments de diamètre supérieur à 51µm ne dépasse pas 20%, de préférence 15%, tout particulièrement 6% en poids.

Elles peuvent comprendre de 0,1 à 20%, de préférence de 0,5 à 15%, tout particulièrement de 1 à 10% de ladite silice de haute structure, hautement dispersible et de préférence dense.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Formulation dentifrice modèle (gel)

	parties en poids
- CMC (Blanose 12M31P commercialisé par HERCULES)	0,8
- Sorbitol (Neosorb 70/70 commercialisé par ROQUETTE FRERES)	65,5
- Saccharinate de sodium	0,2
- Benzoate de sodium	0,1
- Monofluorophosphate de sodium (MFP)	0,76
- H ₂ O	7,98
- silice abrasive (Tixosil 63 commercialisé par RHODIA)	10
- silice de l'invention	9
- Colorant FDC blue dye Nr 1 (0.12% dans H ₂ O)	0,8
- Arôme : spearmint (commercialisé par MANE)	0,7
- Agent moussant : Sipon LCS 98 * (30% dans eau) de SIDOBRE-SINNOVA	4,16

Formulation dentifrice modèle (pâte)

- Sorbitol (Neosorb 70/70 de ROQUETTE FRERES)	45
- Polyethylene glycol PEG 1500	5
- Saccharinate de sodium	0,2
- Fluorure de sodium	0,08
- Monofluorophosphate de sodium	0,72
- eau	24,2
- silice abrasive (Tixosil 63 commercialisé par RHODIA)	10
- silice de l'invention	7
- Dioxyde de titane	1
- Arôme spearmint	1
- Agent moussant (30% dans eau) : Texapon Z 95 P de COGNIS	5

Mesure de la viscosité d'une formulation dentifrice

- 5 La viscosité est déterminée sur tube de pâte de 25 mm de diamètre, à des périodes déterminées à 37°C après préparation de la pâte ou du gel.

Le matériel de mesure utilisé est un viscosimètre Brookfield RVT équipé d'un dispositif hélipath. La pige T - E est utilisée à 5 r.p.m. La mesure est effectuée en descente après 90 secondes.

10

EXEMPLE 1

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 15 - 660 litres d'eau
 - 11,8 Kg de Na_2SO_4 (électrolyte)
 - 323 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal 3,45 et une densité à 20 °C égale à 1,230.

- 20 La concentration en SiO_2 dans le pied de cuve est alors de 77 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 82 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors 395 litres d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 7,5.

- 25 On introduit ensuite conjointement dans le milieu de réaction 77 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 106 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction, pendant la période d'introduction, soit

constamment égal à $7,5 \pm 0,1$. Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire de l'acide dilué à un débit de 310 l/h, et ceci pendant 5 minutes.

Cette introduction complémentaire d'acide amène alors le pH du milieu à une valeur égale à 5,0.

5 La durée totale de la réaction est fixée à 85 mn.

On obtient une bouillie réactionnelle qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre rotatif sous vide.

10 Le gâteau de filtration est ensuite fluidifié par action mécanique. On obtient un gâteau de silice pompable dont la perte au feu est de 86%, gâteau qui est ensuite séché au moyen d'un atomiseur à buses.

La silice obtenue présente les caractéristiques suivantes :

- surface spécifique BET = $159 \text{ m}^2/\text{g}$
- surface spécifique CTAB = $156 \text{ m}^2/\text{g}$
- prise d'huile DOP = 320 ml/100g,
- 15 - pH = 7,0
- Na_2SO_4 = 2,8 % en poids
- D50 (μm) = $123 \mu\text{m}$ (mesure au SYMPATEC HELOS)
- granulométrie MALVERN avec ultra-sons :
 - . d50 = $33 \mu\text{m}$
 - 20 . % de particules $>51 \mu\text{m}$ = 22
- densité non-tassée = 0,19
- densité tassée = 0,21
- facteur de désagglomération F_D = 13,3 (mesure au SYMPATEC HELOS)

25 Le pouvoir épaississant apporté par addition de 9 parties en poids de silice épaississante dans la formulation dentifrice gel modèle donnée ci-dessus et évalué par mesure de la viscosité de la formulation dentifrice comme mentionné ci-dessus après 3 semaines à 37°C , est donné au tableau suivant et comparé à la viscosité apportée dans les mêmes conditions par une silice épaississante commerciale, la silice Tixosil 43 commercialisée par RHODIA présentant les caractéristiques suivantes

- 30
- surface spécifique BET = $276 \text{ m}^2/\text{g}$,
 - surface spécifique CTAB = $198 \text{ m}^2/\text{g}$,
 - prise d'huile DOP = 348 ml/100g,
 - pH = 7,0
 - Na_2SO_4 = 2,8 % en poids

35 Cette silice commerciale a été obtenue par mise en oeuvre de la quantité totale de silicate dans le pied de cuve, ledit pied de cuve contenant plus de 100g/l de silicate (exprimé en silice) et broyage.

Silice épaississante	exemple 1	Tixosil 43
D50 (μm) SYMPATEC HELOS	123 μm	10 μm
densité non-tassée	0,19	0,10
densité tassée	0,21	0,12
F_D	13,3	3
diamètre médian dans la formulation dentifrice gel (μm) (SYMPATEC HELOS)	9,8	9,4
% d'éléments de diamètre $>51\mu\text{m}$ dans la formulation dentifrice gel (SYMPATEC HELOS)	1	1,2
Viscosité Brookfield (mPas.) de la formulation dentifrice gel	1 100 000	500 000

On constate donc qu'à prises d'huile DOP voisines, les silices de l'invention non broyées, denses et hautement dispersibles présentent un pouvoir épaississant très nettement supérieur à une silice épaississante broyée commerciale.

- 5 Dans les deux cas, la pâte dentifrice (gel) obtenue est d'aspect lisse ; on ne constate pas de sensation granuleuse en bouche.

Disposer d'une silice dense hautement épaississante représente un avantage économique particulièrement important : notamment moins de poussérage, économie de frais de transport (volume moindre) et quantité moindre de silice à mettre œuvre pour atteindre le même niveau de viscosité de la composition dentifrice.

10

EXEMPLE 2

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

15

- 15 litres de silicate de densité à 20°C égale à 1230 kg/m³ et de rapport pondéral SiO₂/Na₂O égal à 3,5,
- 529 litres d'eau.

La concentration en SiO₂ dans le pied de cuve est de 6,4 g/l.

20

Le mélange obtenu, maintenu sous agitation, est porté à 75 °C par chauffage double enveloppe. Quand cette température est atteinte on procède à la réaction de précipitation. On introduit avec un débit de 142 l/h de l'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1050 kg/m³ jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH égale à 8,7.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant à un débit de 388 l/h et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, à un débit régulé de façon à maintenir la valeur du pH du milieu réactionnel égale à 8,7. Après 55 minutes d'addition simultanée, on arrête l'introduction du silicate.

On maintient ensuite l'introduction de l'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1,05 de façon à amener la valeur du pH à 4,3. On maintient alors la bouillie réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes.

On obtient ainsi une bouillie réactionnelle qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre rotatif sous vide de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau de silice dont la perte au feu est de 85,4 %.

Ce gâteau est ensuite fluidifié par action mécanique. Pendant cette opération de délitage, de l'acide sulfurique est introduit de façon à obtenir un pH du gâteau délité de 3,1. Le gâteau fluidifié et acidifié est ensuite séché au moyen d'un atomiseur à buses de diamètre 1,3 mm.

Les caractéristiques de la silice obtenue sont les suivantes :

- surface spécifique B.E.T. = 205 m²/g
- surface spécifique C.T.A.B. = 165 m²/g
- prise d'huile D.O.P. = 311 ml/100g

- pH = 4,0
- Na₂SO₄ = 0,9 %
- densité non tassée = 0,19
- densité tassée = 0,21
- granulométrie Malvern sans ultra-sons

- granulométrie Malvern avec ultra-sons
- d₅₀ = 180 µm
- d₅₀ = 27 µm
- % > 51 µm = 12

- facteur de désagglomération FD = 16,8 (SYMPATEC)

Les viscosités Brookfield obtenues sur les formules gel et pâte opaque décrites ci-avant sont reportées dans le tableau suivant :

	Exemple 2	Tixosil 43
1. Formule gel		
Viscosité Brookfield (mPas) après 1 semaine à 37°C	780 000	420 000
Granulométrie Sympatec		

d50 (μm)	8,3	8,4
Aspect du gel	Lisse	lisse
Sensation en bouche	Non granuleux	Non granuleux
2. Formule pâte opaque		
Viscosité Brookfield (mPas) après 4 semaines à 37°C	500 000	310 000
Granulométrie Malvern		
d50 (μm)	8,9	7,8
% particules > 51 μm	3,9	0,4
Aspect de la pâte	Lisse	lisse
Sensation en bouche	Non granuleux	Non granuleux

EXEMPLE 3

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

5

- 15 litres de silicate de densité à 20°C égale à 1230 kg/m³ et de rapport pondéral SiO₂ sur Na₂O égal à 3,5,
- 529 litres d'eau.

La concentration en SiO₂ dans le pied de cuve est de 6,4 g/l.

10 Le mélange obtenu, maintenu sous agitation, est porté à 75 °C par chauffage double enveloppe. Quand cette température est atteinte on procède à la réaction de précipitation. On introduit avec un débit de 142 l/h de l'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1050 kg/m³ jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH égale à 8,7.

15 On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant à un débit de 388 l/h et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, à un débit régulé de façon à maintenir la valeur du pH du milieu réactionnel égale à 8,7. Après 55 minutes d'addition simultanée, on arrête l'introduction du silicate.

20 On maintient ensuite l'introduction de l'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1,05 de façon à amener la valeur du pH à 3,9. On maintient alors la bouillie réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes.

On obtient ainsi une bouillie réactionnelle qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre rotatif sous vide de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau de silice dont la perte au feu est de 85,4 %.

25 Ce gâteau est ensuite fluidifié par action mécanique. Pendant cette opération de délitage, de l'acide sulfurique est introduit de façon à obtenir un pH du gâteau délité de

3,8. Le gâteau fluidifié et acidifié est ensuite séché au moyen d'un atomiseur turbine tournant à 9000 t/mn.

Les caractéristiques de la silice obtenue sont les suivantes :

- 5 - surface spécifique B.E.T. = 205 m²/g
- surface spécifique C.T.A.B. = 164 m²/g
- prise d'huile D.O.P. = 316 ml/100g
- pH = 6,0
- Na₂SO₄ = 1,4 %
- 10 - densité non tassée = 0,16
- densité tassée = 0,23
- granulométrie Malvern sans ultra-sons
d₅₀ = 34,4 µm
- granulomètre Malvern avec ultra-sons
- 15 . d₅₀ = 23,8 µm
- . % > 51 µm = 5
- facteur de désagglomération FD = 14,5 (SYMPATEC)

Les viscosités Brookfield obtenues sur les formules gel et pâte opaque décrites ci-avant sont reportées dans le tableau suivant :

20

	Exemple 3	Tixosil 43
<u>1. Formule gel</u>		
Viscosité Brookfield (mPas) après 1 semaine à 37°C	760 000	420 000
Granulométrie Sympatec d ₅₀ (µm)	6,9	8,4
% > 51 µm	0	0
Aspect du gel	Lisse	lisse
Sensation en bouche	Non granuleux	Non granuleux
<u>2. Formule pâte opaque</u>		
Viscosité Brookfield (mPas) après 4 semaines à 37°C	500 000	310 000
Granulométrie Malvern d ₅₀ (µm)	8,3	7,8
% particules > 51 µm	3,3	0,4
Aspect de la pâte	Lisse	lisse
Sensation en bouche	Non granuleux	Non granuleux

REVENDEICATIONS

- 1) Utilisation, en tant qu'agent épaississant ou texturant dans les compositions dentifrices, d'une silice de précipitation présentant
- 5 . un pH de 3,5 à 9 , de préférence de 4 à 9, tout particulièrement de 5 à 8
 . une prise d'huile DOP supérieure à 200ml/g, de préférence supérieure à 230ml/g, tout particulièrement supérieure à 250ml/g
 . une surface spécifique CTAB de 70 à 250 m²/g, de préférence de 100 à 200 m²/g
 . un diamètre médian d'au moins 20µm, de préférence d'au moins 25µm déterminé
- 10 par diffraction laser sans ultra-sons
 . un taux d'anion résiduel, exprimé en sulfate de sodium, inférieur à 5% en poids, de préférence inférieur à 3 % en poids.
- 2) Utilisation selon la revendication 1), caractérisée en ce que ladite silice présente
- 15 une densité de remplissage à l'état tassé d'au moins 0,17g/ml, de préférence d'au moins 0,18 g/ml, tout particulièrement d'au moins 0,19 g/ml.
- 3) Utilisation selon la revendication 2), caractérisée en ce que ladite silice présente une densité de remplissage à l'état tassé d'au moins 0,20 g/ml.
- 20 4) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que ladite silice présente un facteur de désagglomération aux ultra-sons F_D d'au moins 8, de préférence d'au moins 9,5.
- 25 5) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce que ladite silice présente un diamètre médian après désagglomération aux ultra-sons d'au plus 40µm, de préférence d'au plus 35µm.
- 30 6) Utilisation selon la revendication 5), caractérisée en ce que ladite silice présente, après désagglomération aux ultra-sons, un pourcentage en poids de particules de diamètre supérieur à 51µm d'au plus 30, de préférence d'au plus 25.
- 35 7) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisée en ce que ladite silice est susceptible d'être obtenue par réaction d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin avec un agent acidifiant pour former une bouillie de silice, puis séparation, acidification éventuelle et séchage du gâteau de silice,

* ladite bouillie étant formée à une température de 60 à 98°C, par réaction d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin et d'un agent acidifiant selon les étapes suivantes (opération de formation de bouillie) :

- 5 (a) une première étape, consistant à mettre en oeuvre un pied de cuve initial comportant de l'eau et tout ou partie du silicate de métal alcalin, selon une concentration, exprimée en silice, inférieure ou égale à 100 g/l, de préférence inférieure ou égale à 80 g/l ;
- (b) une deuxième étape consistant à introduire en continu ou discontinu un agent acidifiant, jusqu'à obtenir un pH du milieu d'au moins 7, de préférence de 7 à 9,2 ;
- 10 (c) le cas échéant, une troisième étape, consistant à introduire simultanément la quantité restante de silicate et un agent acidifiant, en maintenant la température du milieu réactionnel constante et un pH d'au moins 7, de préférence de 7 à 9,2 ;
- (d) et une étape finale d'acidification du milieu réactionnel par addition d'un agent d'acidification jusqu'à obtenir un pH de la bouillie de 3 à 6, de préférence de 4 à 6 ;
- 15 * et étant ensuite séparée par filtration/lavage et fluidifiée jusqu'à obtenir un gâteau de silice de perte au feu supérieure à 80%, de préférence d'au moins 82% et un taux d'anion résiduel, exprimé en sulfate de sodium, inférieur à 5% en poids, de préférence inférieur à 3 % en poids, par rapport au poids de produit final.
- 20 8) Utilisation selon la revendication 7), caractérisée en ce que le silicate est un silicate de sodium de rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, notamment entre 3,0 et 3,7.
- 25 9) Utilisation selon la revendication 7) ou 8), caractérisée en ce que l'agent acidifiant est l'acide sulfurique.
- 30 10) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7) à 9), caractérisée en ce que la quantité de silicate présente dans le pied de cuve représente jusqu'à 95%, de préférence de 5 à 95% de la quantité totale de silicate mise en oeuvre.
- 35 11) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7) à 10), caractérisée en ce que la concentration en silicate alcalin dans le pied de cuve à l'étape (a) est d'au moins 5g de SiO_2 par litre.
- 12) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7) à 11), caractérisée en ce que au moins une des étapes (a) à (c) est réalisée en présence d'un agent électrolyte.

13) Utilisation selon la revendication 12), caractérisée en ce que la concentration en silicate de métal alcalin dans le pied de cuve à l'étape (a) est supérieure ou égale à 40g de SiO₂ par litre.

5 14) Utilisation selon la revendication 12) ou 13), caractérisée en ce que l'agent électrolyte est présent dans le pied de cuve à l'étape (a).

10 15) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 12) à 14), caractérisée en ce que la quantité d'agent électrolyte présent dans le milieu à au moins une des étapes (a) à (c) est de l'ordre de 0,05 à 0,3 mole/litre lorsqu'il s'agit d'un sel électrolyte de métal alcalin ou de l'ordre de 0,005 à 0,05 mole/litre lorsqu'il s'agit d'un sel électrolyte de métal alcalino-terreux.

15 16) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 12) à 15), caractérisée en ce que le pH du milieu réactionnel aux étapes (b) et (c) est de l'ordre de 7 à 8,5 , de préférence de 7 à 8.

20 17) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7) à 16), caractérisée en ce que les étapes (b) et/ou (c) et/ou (d) sont suivies d'une étape de mûrissement.

 18) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7) à 17), caractérisée en ce que l'opération de formation de bouillie est effectuée à une température constante, de préférence comprise entre 75 et 98°C.

25 19) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7) à 17), caractérisée en ce que la température au début de l'opération de formation de bouillie est comprise entre 60 et 80 °C, puis augmente pour atteindre une valeur comprise entre 75 et 98 °C, notamment à la fin de l'étape (b) de première addition d'acide, valeur à laquelle la température est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

30 20) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7) à 19), caractérisée en ce qu'après filtration/lavage et fluidification, la silice est séchée par atomisation.

35 21) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 20), caractérisée en ce que ladite silice est sous forme de poudre de diamètre allant jusqu'à 250µm ou de billes de diamètre allant jusqu'à 600µm.

- 22) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 21), caractérisée en ce que ladite silice est mise en œuvre à raison de 0,1 à 20%, de préférence de 0,5 à 15%, tout particulièrement de 1 à 10% en poids dans lesdites compositions dentifrices.
- 5 23) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 21), caractérisée en ce que ladite silice est à l'état désaggloméré et/ou dispersé dans lesdites compositions dentifrices sous forme d'éléments de diamètre médian inférieur à 50µm, de préférence inférieur à 20µm, tout particulièrement inférieur à 15µm
- 10 24) Utilisation selon la revendication 23), caractérisée en ce que ladite silice à l'état désaggloméré et/ou dispersé ne présente pas plus de 20%, de préférence pas plus de 15%, tout particulièrement pas plus de 6% en poids d'éléments de diamètre supérieur à 51µm.
- 15 25) Procédé pour épaissir les compositions dentifrices ou apporter de la texture aux compositions dentifrices, par incorporation auxdites compositions de la silice dont l'utilisation fait l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 24).
- 20 26) Compositions dentifrices comprenant la silice épaississante dont l'utilisation fait l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 23), à l'état désaggloméré et/ou dispersé sous la forme d'éléments de diamètre médian inférieur à 50µm, de préférence inférieur à 20µm.
- 25 27) Compositions selon la revendication 26), caractérisée en ce que ladite silice à l'état désaggloméré et/ou dispersé ne présente pas plus de 20%, de préférence pas plus de 15%, tout particulièrement pas plus de 6% en poids d'éléments de diamètre supérieur à 51µm.
- 30 28) Compositions dentifrices selon la revendication 26) ou 27), comprenant de 0,1 à 20%, de préférence de 0,5 à 15%, tout particulièrement de 1 à 10% de leur poids de ladite silice.